

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-100506

(43)Date of publication of application : 13.04.1999

(51)Int.Cl.

C08L 81/02
C08K 5/13
C08K 5/36
C08K 5/49
/(C08L 81/02
C08L 63:00)

(21)Application number : 09-264577

(71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 29.09.1997

(72)Inventor : WAKATSUKA SEI
TOKUSHIGE KAZUTOMO

(54) MANUFACTURE OF POLYARYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyarylene sulfide resin(PAS resin) composition having an excellent formability by melt kneading a PAS resin and an olefin resin composition in which an antioxidant has been blended by kneading at a certain resin temperature.

SOLUTION: (A) 100 pts.wt. of a PAS resin and (B) 0.1-50 pts.wt. of an olefin resin composition comprising 100 pts.wt. of an epoxy containing olefinic copolymer that has previously been blended with 0.01-20 pts.wt. of one or more antioxidants selected from a phenolic antioxidant, a thioetheric antioxidant and a phosphorus-containing antioxidant by kneading them at a resin temperature of 250°C or less are melt kneaded. The preferable examples of the PAS resin include a homopolymer containing a p-phenylene sulfide group as a repeated unit and a copolymer comprising a p-phenylene sulfide group and a m-phenylene sulfide group. The antioxidant is preferably used as a phenolic antioxidant alone or as a mixture of a phenolic and a thioetheric ones or a phenolic and a phosphorus containing ones.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.11.2003

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-100506

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号 *

F I

C 0 8 L 81/02

C 0 8 L 81/02

C 0 8 K 5/13

C 0 8 K 5/13

5/36

5/36

5/49

5/49

// (C 0 8 L 81/02

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-264577

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月29日

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 発明者 若塚 聖

静岡県富士市宮島973 ポリプラスチックス株式会社内

(72) 発明者 徳重 和友

静岡県富士市宮島973 ポリプラスチックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性及び成形加工性に優れたポリアリーレンサルファイド樹脂組成物を得る方法を提供する

【解決手段】 予め 250℃以下の樹脂温度でエポキシ含有オレフィン系共重合体と特定の酸化防止剤を混練した組成物をポリアリーレンサルファイド樹脂に熔融混練する。

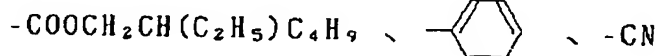
【特許請求の範囲】

【請求項 1】(A) ポリアリールサルファイド樹脂 100 重量部と、

(B) エポキシ含有オレフィン系共重合体 100 重量部に対し、予めフェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、燐系酸化防止剤の中から選ばれた 1 種又は 2 種以上の酸化防止剤 0.01~20 重量部を 250℃以下の樹脂温度で混練してなるオレフィン樹脂組成物 0.1~50 重量部とを熔融混練することを特徴とするポリアリールサルファイド樹脂組成物の製造方法。

【請求項 2】(B) オレフィン樹脂組成物が、エポキシ含有オレフィン系共重合体 100 重量部に対し酸化防止剤が 0.01~5 重量部配合された樹脂組成物である請求項 1 記載のポリアリールサルファイド樹脂組成物の製造方法。

【請求項 3】(A) ポリアリールサルファイド樹脂 100 重量部に対し、(B) オレフィン樹脂組成物が 1~20 重量部配合された請求項 1 又は 2 記載のポリアリールサル



から選ばれた 1 種又は 2 種以上の基を示す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアリールサルファイド樹脂組成物の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、耐衝撃性及び成形性の優れたポリアリールサルファイド樹脂組成物の製造方法に関する。

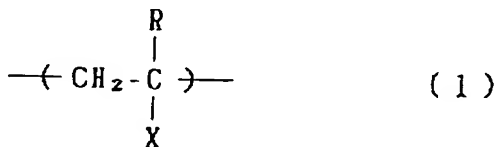
【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリフェニレンサルファイド（以下 PPS と略す）樹脂に代表されるポリアリールサルファイド（以下 PAS と略す）樹脂は、高い耐熱性、機械的物性、耐化学薬品性、寸法安定性、難燃性を有していることから、電気・電子機器部品材料、自動車機器部品材料、化学機器部品材料等に広く使用されている。しかしながら、PAS 樹脂は靱性に乏しく脆弱であり、耐衝撃性に代表される機械的物性が不十分であるという根本的な欠点があった。この問題を解決する従来の方法としては、各種エラストマーを配合することが知られている。特にエポキシ含有オレフィン系共重合体は、特開昭 58-154757 号公報、特開昭 59-152953 号公報、特開昭 59-189166 号公報、特開平 1-306467 号公報などに示されているように、PAS 樹脂への相溶性に優れるため、耐衝撃性の向上が見られる。しかし、PAS 樹脂の混練及び成形温度は 300℃以上であるために、エポキシ含有オレフィン系共重合体の成分は熱劣化を生じ、十分な耐衝撃性改良効果が得られないばかりか、成形時に分解しガスを生じ金型表面に付着し、著しく成形性を低下させる問題があった。一方、これら耐熱性、成形性を

ファイブ樹脂組成物の製造方法。

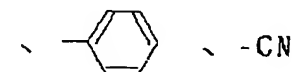
【請求項 4】(B) オレフィン樹脂組成物中のエポキシ含有オレフィン系共重合体が、 α -オレフィンと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体に下記一般式 (1) で示される繰返し単位で構成された重合体又は共重合体の 1 種又は 2 種以上が分岐又は架橋構造的に化学結合したグラフト共重合体である請求項 1~3 の何れか 1 項記載のポリアリールサルファイド樹脂組成物の製造方法。

10 【化 1】



(但し、R は水素又は低級アルキル基、X は $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ 、

【化 2】



改良する方法としては、特開平 3-68656 号公報のような各種安定剤を添加する方法がある。しかし、酸化防止剤を通常の方法で配合混練した PAS 樹脂組成物では、成形時に酸化防止剤自身の分解により金型付着物や発生ガスが多くなる問題点があり、成形性は十分改良されていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる問題に鑑み、成形加工性に優れた PAS 樹脂組成物の製造方法を提供することを目的としたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の酸化防止剤を特定のオレフィン系共重合体に先ず 250℃以下の樹脂温度で配合、混練した後、該オレフィン樹脂組成物を PAS 樹脂に配合することにより、成形加工性の優れたポリアリールサルファイド樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、(A) ポリアリールサルファイド樹脂 100 重量部と、(B) エポキシ含有オレフィン系共重合体 100 重量部に対し、予めフェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、燐系酸化防止剤の中から選ばれた 1 種又は 2 種以上の酸化防止剤 0.01~20 重量部を 250℃以下の樹脂温度で混練してなるオレフィン樹脂組成物 0.1~50 重量部とを熔融混練することを特徴とするポリアリールサルファイド樹脂組成物の製造方法に関するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】以下本発明の構成成分について詳細に説明する。本発明に用いる (A) 成分としての PAS

樹脂は、繰返し単位として $-(Ar-S)-$ （但しArはアリーレン基）で主として構成されたものである。アリーレン基としては、例えば、 p -フェニレン基、 m -フェニレン基、 o -フェニレン基、置換フェニレン基、 p 、 p' -ジフェニレンスルホン基、 p 、 p' -ビフェニレン基、 p 、 p' -ジフェニレンエーテル基、 p 、 p' -ジフェニレンカルボニル基、ナフタレン基などが使用できる。この場合、前記のアリーレン基から構成されるアリーレンサルファイド基の中で、同一の繰返し単位を用いたポリマー、すなわちホモポリマーの他に、組成物の加工性という点から、異種繰返し単位を含んだコポリマーが好ましい場合もある。ホモポリマーとしては、アリーレン基として p -フェニレン基を用いた、 p -フェニレンサルファイド基を繰返し単位とするものが特に好ましく用いられる。また、コポリマーとしては、前記のアリーレン基からなるアリーレンサルファイド基の中で、相異なる2種以上の組み合わせが使用できるが、中でも p -フェニレンサルファイド基と m -フェニレンサルファイド基を含む組み合わせが特に好ましく用いられる。この中で、 p -フェニレンサルファイド基を70モル%以上、好ましくは80モル%以上含むものが、耐熱性、成形性、機械的特性等の物性上の点から適当である。また、これらのPAS樹脂の中で、2官能性ハロゲン芳香族化合物を主体とするモノマーから縮重合によって得られる実質的に直鎖状構造の高分子量ポリマーが、特に好ましく使用できるが、直鎖状構造のPAS樹脂以外にも、縮重合させさせるときに、3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物等のモノマーを少量用いて、部分的に分岐構造又は架橋構造を形成させたポリマーも使用できるし、低分子量の直鎖状構造ポリマーを酸素又は酸化剤存在下、高温で加熱して酸化架橋又は熱架橋により溶融粘度を上昇させ、成形加工性を改良したポリマーも使用可能である。また、(A)成分のPAS樹脂は、前記直鎖状PAS(310℃・ズリ速度1200sec⁻¹における粘度が10～300Pa・s)を主体とし、その一部(1～30重量%、好ましくは2～25重量%)が、比較的高粘度(300～3000Pa・s、好ましくは500～2000Pa・s)の分岐又は架橋PAS樹脂との混合系も好適である。また、本発明に用いるPAS樹脂は、重合後、酸洗浄、熱水洗浄、有機溶剤洗浄（或いはこれらの組み合わせ）を行って副生不純物等を除去精製したものが好ましい。

【0006】本発明では、目的とする成形加工性を得るために、(B)成分として、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、燐系酸化防止剤から選ばれた1種又は2種以上の酸化防止剤を250℃以下で予めエポキシ含有オレフィン系共重合体と配合混練してなるオレフィン樹脂組成物を用いることが必須とされる。PAS樹脂のプロセス温度はおおよそ300℃以上であるため、靱性改良のために配合されたエポキシ含有オレフィン系共重合体は、著しい熱劣化を受ける。このため、成形時の

金型の付着物（モールドデポジット）が多く、金型清掃という煩雑な工程を必要としていた。このオレフィン系共重合体の熱劣化を抑制する目的で、各種酸化防止剤をPAS樹脂組成物に直接添加する通常の溶融混練方法の場合、酸化防止剤もPAS樹脂プロセス温度で激しく分解するため、エポキシ含有オレフィン系共重合体の熱分解を抑制するためには、比較的高価な酸化防止剤の添加量を多く必要とし、コストアップにつながる問題点があった。さらに、通常の方法では分解した安定剤自身がモールドデポジットになる問題があった。これに対し、PAS樹脂にエポキシ含有オレフィン系共重合体を配合する前に、250℃以下の温度で特定の酸化防止剤をエポキシ含有オレフィン系共重合体に配合混練し、その後PAS樹脂に配合混練することにより、高価な酸化防止剤を少量の配合量で効果的に熱劣化を十分に抑制でき、モールドデポジットの発生をかなり抑制することができることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。エポキシ含有オレフィン系共重合体への酸化防止剤の配合方法としては、エポキシ含有オレフィン系共重合体の重合反応終了後、エポキシ含有オレフィン系共重合体に所望の安定剤を混合し、1軸又は2軸の押出機を使用して溶融混練する方法等が挙げられる。この溶融混練は、エポキシ含有オレフィン系共重合体又は酸化防止剤が劣化しないように250℃以下の樹脂温度で行うことが必須とされる。250℃より高い樹脂温度で溶融混練した場合は、通常の溶融混練方法と同様の結果、つまり成形時の金型の付着物が多くなり、好ましくない。

【0007】本発明で用いられるエポキシ含有オレフィン系共重合体に配合されるフェノール系酸化防止剤としては、その分子構造中にアルキルフェノール基を1個以上有する化合物である。フェノール系酸化防止剤の具体例としては、2, 6-ジ-第3ブチル- p -クレゾール、ステアリル- (3, 5-ジ-メチル-4-ヒドロキシベンジル) チオグリコレート、ステアリル- β - (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-第3ブチルフェニル) プロピオネート、ジステアリル-3, 5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジステアリル- (4-ヒドロキシ-3-メチル-5-第3ブチル) ベンジルマロネート、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-第3ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス (2, 6-ジ-第3ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス [6- (1-メチルシクロヘキシル) - p -クレゾール]、ビス [3, 3-ビス (4-ヒドロキシ-3-第3ブチルブチルフェニル) ブチリックアシッド] グリコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス (6-第3ブチル- m -クレゾール)、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2, 4, 6-トリメチルベンゼン、テトラキス [メチレン-3- (3, 5-

ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス [(3, 5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4, 6-ジ (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-第3ブチル) フェノキシ-1, 3, 5-トリアジン、4, 4'-チオビス (6-第3ブチル-m-クレゾール)、トリエチレングリコールビス [3- (3-第3ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキシルジオールビス [3- (3, 5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 4-ビス-オクチルチオ-6- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-第3ブチルアニリノ) -1, 3, 5-トリアジン、2, 2-チオジエチレンビス [3- (3, 5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、N, N-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、3, 5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、トリス- (3, 5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、イソオクチル-3- (3, 5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 4-ビス [(オクチルチオ) メチル] -o-クレゾールなどが挙げられ、これら1種又は2種以上を併用してもかまわない。

【0008】次にエポキシ含有オレフィン系共重合体に配合されるチオエーテル系酸化防止剤としては、分子構造中に少なくとも1個以上のチオエーテル結合を有する化合物である。チオエーテル系酸化防止剤の例としては、テトラキス [メチレン-3- (ドデシルチオ) プロピオネート] メタン、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネートなどが挙げられ、これら1種又は2種以上を併用してもかまわない。

【0009】次にエポキシ含有オレフィン系共重合体に配合される燐系酸化防止剤としては、テトラキス (2, 4-ジ-第3ブチルフェニル) -4, 4'-ビスフェニレンホスホナイト、ビス (2, 6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス (2, 4-ジ-第3ブチルフェニル) ホスファイト、4, 4'-[ビス (2, 4-ジ-第3ブチル-5-メチルフェノキシ) -ホスフィノ] ビフェニル、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、トリフェニル

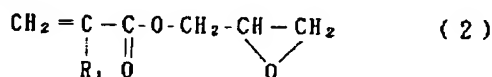
ホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、サイクリックネオペンタンテトレイルービス (オクタデシルホスファイト)、3, 5-ジ-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、トリフェニルホスフィン、トリドデシルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリオクチルホスフィン、テトラアルキルホスホニウムのハロゲン化合物、テトラアルキルホスホニウムのスルホン酸塩化物、燐酸ビス (4-第3ブチルフェニル) ナトリウム塩などが挙げられ、これら1種又は2種以上を併用してもかまわない。

【0010】本発明では、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、燐系酸化防止剤の1種又は2種以上をエポキシ含有オレフィン系重合体に配合することができる。好ましい組み合わせとしては、フェノール系酸化防止剤単独、フェノール系酸化防止剤とチオエーテル系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤と燐系酸化防止剤の組み合わせが挙げられる。本発明に用いられる酸化防止剤の配合量としては、エポキシ含有オレフィン系共重合体100重量部に対し、各酸化防止剤を0.01~20重量部、特に0.01~5重量部であることが好ましい。これより少ない量では効果がなく、これより多い量では成形時に金型表面に酸化防止剤に由来するモールドデポジットが多くなり好ましくない。

【0011】次に本発明に好ましく用いられるエポキシ含有オレフィン系共重合体は、 α -オレフィンと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体である。オレフィンの部分を構成する一方の成分である α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブチレンなどが挙げられるが、好ましくはエチレンが挙げられる。また、オレフィン系共重合体の他の成分である α , β -不飽和酸のグリシジルエステルとは、一般式(2)

【0012】

【化3】

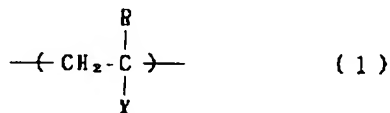


【0013】(ここで、 R_1 は水素原子又は低級アルキル基を示す) で示される化合物であり、アクリル酸グリシジルエステル、メタクリル酸グリシジルエステル、エタクリル酸グリシジルエステル等が挙げられるが、好ましくはメタクリル酸グリシジルエステルが挙げられる。 α -オレフィン (例えばエチレン) と α , β -不飽和酸のグリシジルエステルは、通常よく知られたラジカル重合反応により共重合させることによって得ることができる。オレフィン系共重合体は、 α -オレフィン100重量部に対して、不飽和酸のグリシジルエステルを1~40重量部用いて共重合することが好適である。さらにオレフ

イン系共重合体は、耐衝撃性、耐熱性向上のために、下記一般式(1)で示される繰返し単位で構成された重合体又は共重合体の1種又は2種以上を分岐又は架橋構造的に化学結合させたグラフト共重合体であることが好ましい。

【0014】

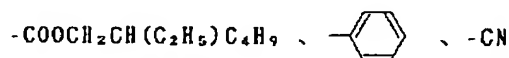
【化4】



【0015】(但し、Rは水素又は低級アルキル基、Xは $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ 、

【0016】

【化5】



【0017】から選ばれた1種又は2種以上の基を示す)

分岐又は架橋鎖としてグラフト重合させる重合体又は共重合体セグメントとしとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリロニトリル、スチレンから選ばれた1種又は2種以上の重合又は共重合体が挙げられる。好ましくはメタクリル酸重合体、アクリロニトリルとスチレンの共重合体、メタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルの共重合体等が挙げられ、特に好ましくはメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルの共重合体である。これら重合体又は共重合体は、通常知られたラジカル重合によって調製される。また、これら重合体又は共重合体の分岐又は架橋反応も、ラジカル反応によって容易に調製できる。例えば、これら重合体又は共重合体に過氧化物等でフリーラジカルを生成させ、 α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル

の共重合体を熔融混練することによって、所望のオレフィン系共重合体は調製できる。分岐又は架橋鎖は、 α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル共重合体100重量部に対し、10~100重量部を分岐又は架橋することが好適である。酸化防止剤が配合されたオレフィン樹脂組成物(B)の配合量としては、(A)ポリアリーレンサルファイド樹脂100重量部に対し、0.1~50重量部、好ましくは1~20重量部が用いられる。

【0018】ポリアリーレンサルファイド樹脂(A)とオレフィン樹脂組成物(B)は、一般に合成樹脂組成物の調製に用いられる設備と方法により熔融混練することができる。一般的には必要な成分を混合し、1軸又は2軸の押出機を使用して熔融混練し、押出して成形用ペレットとすることができる。この熔融混練時の樹脂温度は、オレフィン樹脂組成物の熱劣化を防止するために360℃以下が好ましい。

10

20

30

40

50

【0019】本発明には、機械的強度、耐熱性、寸法安定性(耐変形、そり)、電気的性質等の性能の改良のため無機充填物を配合することもでき、これには目的に応じて繊維状、粉粒状、板状の充填材が用いられる。繊維状充填材としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等金属の繊維状物などの無機質繊維状物質が挙げられる。特に代表的な繊維状充填材はガラス繊維、又はカーボン繊維である。なおポリアミド、フッ素樹脂、アクリル樹脂などの高融点有機質繊維物質も使用することができる。一方、粉粒状充填材としてはカーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、ウォラストナイトのごとき珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナのごとき金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムのごとき金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムのごとき金属の硫酸塩、その他炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、各種金属粉末が挙げられる。また、板状充填材としてはマイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔が挙げられる。これらの無機充填材は1種又は2種以上併用することができる。

【0020】これらの充填材の使用にあたっては必要ならば収束剤又は表面処理剤を使用することが望ましい。この例を示せば、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物等の官能性化合物である。これらの化合物はあらかじめ表面処理又は収束処理を施して用いるか、又は材料調製の際同時に添加してもよい。無機充填材の使用量は(A)成分のPAS樹脂100重量部あたり10~300重量部であり、10重量部より過小の場合は機械的強度がやや劣り、過大の場合は成形作業が困難になるほか、成形品の機械的強度にも問題がでる。

【0021】また、本発明には、本発明の効果を損なわない範囲で、バリ等を改良する目的としてシラン化合物を配合することができる。シラン化合物としては、ビニルシラン、メタクリロキシシラン、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシラン等の各種タイプが含まれ、例えば、ビニルトリクロロシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0022】また、本発明には、その目的に応じ前記成分の他に、他の熱可塑性樹脂を補助的に少量併用することも可能である。ここで用いられる他の熱可塑性樹脂としては、高温において安定な熱可塑性樹脂であれば、い

ずれのものでもよい。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族ジカルボン酸とジオール或いはオキシカルボン酸などからなる芳香族ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ABS、ポリフェニレンオキサイド、ポリアルキルアクリレート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、フッ素樹脂などを挙げることができる。また、これらの熱可塑性樹脂は2種以上混合して使用することもできる。更に、本発明に使用する組成物として、一般に熱可塑性樹脂に添加される公知の物質、すなわち難燃剤、染・顔料等の着色剤、潤滑剤及び結晶化促進剤、結晶核剤等も要求性能に応じ適宜添加することができる。

【0023】本発明で得られた樹脂ペレットは、射出成形、押出し成形、真空成形、圧縮成形等、一般に公知の熱可塑性樹脂の成形法を用いて成形することができるが、最も好ましいのは射出成形である。

【0024】

【実施例】次に、実施例、比較例で本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例に用いた各(A)、(B)、(C)成分の具体的物質は以下の通りである。

(A) ポリフェニレンサルファイド(PPS)樹脂

呉羽化学工業(株)製フォートロンKPS

(B) 酸化防止剤を配合したオレフィン樹脂組成物(あるいはオレフィン系共重合体単独品)

B-1 エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体100重量部にテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.5重量部を添加し、200℃で2軸押出機で混練したオレフィン樹脂組成物

B-2 エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体にメチルメタクリレート/ブチルアクリレート共重合体をグラフトさせた共重合体100重量部にテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.5重量部を添加し、200℃で2軸押出機で混練したオレフィン樹脂組成物

B-3 エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体にメチルメタクリレート/ブチルアクリレート共重合体をグラフトさせた共重合体100重量部にテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.5重量部とテトラキス[メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネート]メタン0.5重量部を添加し、200℃で2軸押出機で混練したオレフィン樹脂組成物

B-4 エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体にメチルメタクリレート/ブチルアクリレート共重合体をグラフトさせた共重合体100重量部にテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキ

シフェニル)プロピオネート]メタン0.5重量部とテトラキス(2,4-ジ-第3ブチルフェニル)-4,4'-ビスフェニレンフォスフォナイト0.5重量部を添加し、200℃で2軸押出機で混練したオレフィン樹脂組成物

B-5 エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体にメチルメタクリレート/ブチルアクリレート共重合体をグラフトさせた共重合体100重量部にテトラキス[メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネート]メタン0.5重量部を添加し、200℃で2軸押出機で混練したオレフィン樹脂組成物

B-6 エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体にメチルメタクリレート/ブチルアクリレート共重合体をグラフトさせた共重合体100重量部にテトラキス(2,4-ジ-第3ブチルフェニル)-4,4'-ビスフェニレンフォスフォナイト0.5重量部を添加し、200℃で2軸押出機で混練したオレフィン樹脂組成物

B-7 エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体にメチルメタクリレート/ブチルアクリレート共重合体をグラフトさせた共重合体100重量部にテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン4重量部を添加し、200℃で2軸押出機で混練したオレフィン樹脂組成物

B-8 エチレン/グリシジルメタクリレート

B-9 エチレン/エチルアクリレート共重合体100重量部にテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.5重量部を添加し、200℃で2軸押出機で混練したオレフィン樹脂組成物

B-10 エチレン/エチルアクリレート共重合体100重量部にテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.5重量部とテトラキス[メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネート]メタン0.5重量部を添加し、200℃で2軸押出機で混練したオレフィン樹脂組成物

B-11 エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体にメチルメタクリレート/ブチルアクリレート共重合体をグラフトさせた共重合体100重量部にテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン25重量部を添加し、200℃で2軸押出機で混練したオレフィン樹脂組成物

B-12 エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体にメチルメタクリレート/ブチルアクリレート共重合体をグラフトさせた共重合体100重量部にテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.5重量部を添加し、260℃で2軸押出機で混練したオレフィン樹脂組成物

(C) 酸化防止剤

C-1 テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン

C-2 テトラキス〔メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネート〕メタンまた、実施例及び比較例で評価した評価方法は以下の通りである。

アイゾット衝撃強さ

ASTM D-256に準じて、ノッチ側衝撃値を測定した。

熱安定性 (TGA熱重量変化)

熱重量分析 (TGA) 装置を用い、200℃から300℃ま*

目視判定レベル

A 付着量は僅か

B 付着量はレベルAとレベルCの中程度

C 付着量が多い

実施例1～8及び比較例1～9

表1～2に示す(A)、(B)、(C)成分をヘンシェルミキサーで5分間混合し、これをシリンダー温度310℃の2軸押出機にかけて樹脂温度350℃にて熔融混練し、樹脂組成物のペレットを作った。次いで射出成形機でシリ※

*で10℃/分で昇温した時の300℃の重量変化(%)を測定した。サンプルは、各ペレットを粉碎した粉末を100mg用いて測定した。

【0025】成形性 (金型付着物の量)

射出成形機で下記の条件で特定の成形品を8時間連続成形を行い、金型への付着物の量を目視にて判定した。

射出成形機 : 住友SG25

シリンダー温度 : 310℃

射出時間 : 1秒

10 冷却時間 : 15秒

金型温度 : 80℃

※シリンダー温度320℃、金型温度150℃でASTM D-256に準じてアイゾット衝撃試験片を成形し、測定した。結果を表1～2に示す。

【0026】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
(A) PPS (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) オレフィン 樹脂組成物 (重量部)	B-1 10	B-2 10	B-2 20	B-3 10	B-4 10	B-5 10	B-6 10	B-7 10
アイゾット衝撃 強度 (J/m)	62	55	84	54	55	54	53	55
TGA重量変化 (%)	-0.25	-0.38	-0.47	-0.28	-0.33	-0.40	-0.45	-0.35
成 形 性	A	A	A	A	A	A	A	A

【0027】

★ ★【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
(A) PPS (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) オレフィン 樹脂組成物 (重量部)	B-8 10	B-9 10	B-10 10	B-11 10	B-8 9.95	B-8 9.95	B-8 9.90	B-8 9.5	B-12 10
(C) 酸化防止剤 (重量部)	-	-	-	-	C-1 0.05	C-2 0.05	C-1 0.05 C-2 0.05	C-1 0.5	-
アイゾット衝撃 強度 (J/m)	55	41	40	56	53	54	56	54	40
TGA重量変化 (%)	-0.96	-1.11	-1.02	-0.55	-0.92	-0.95	-0.82	-0.48	-1.21
成 形 性	C	B	B	C	C	C	B	B	C

(8)

特開平 1 1 - 1 0 0 5 0 6

フロントページの続き

(51) Int. Cl.[Ⓢ]

識別記号

F I

C O 8 L 63:00)